

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93119955.8

(6) Int. Cl.<sup>5</sup>: A22C 13/00, B32B 27/34,  
B65D 65/40, B32B 27/08

(22) Anmeldetag: 10.12.93

(30) Priorität: 23.12.92 DE 4243800

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.06.94 Patentblatt 94/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE DK ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: WOLFF WALSRODE  
AKTIENGESELLSCHAFT

D-29699 Walsrode(DE)

(72) Erfinder: Hennig-Cardinal von Widdern,  
Michael, Dipl.-Ing.  
Grütterstrasse 15a  
D-29664 Walsrode(DE)  
Erfinder: Reiners, Ulrich, Dr.  
Blumenstrasse 15  
D-29643 Neuenkirchen(DE)

(74) Vertreter: Braun, Rolf, Dr. et al  
Bayer AG  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung  
D-51368 Leverkusen (DE)

(54) Mehrschichtige Kunststoffhülle mit zwei nebeneinanderliegenden Schichten aus aliphatischem Polyamid.

(57) Die Erfindung betrifft eine coextrudierte, biaxial verstreckte nahtlose Wursthülle mit mindestens zwei nebeneinanderliegenden Schichten aus aliphatischem Polyamid, insbesondere für die Umhüllung von Brüh- und Kochwurst.

Die Erfindung betrifft eine extrudierte, biaxial verstreckte, nahtlose Wursthülle, insbesondere für die Umhüllung von insbesondere Brühwurst und Kochwurst.

Einhergehend mit den Forderungen der Folienanwender nach Hüllen mit hoher Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf- und Sauerstoffpermeation bei reduziertem Materialeinsatz, zeichnet sich in den vergangenen Jahren auch bei Schlauchfolien mit kleinen Durchmessern von 20 bis 150 mm der Trend ab, Materialeigenschaften mittels der Coextrusion unterschiedlicher Polymere anforderungsgerecht zu kombinieren. Dabei setzen sich zunehmend biaxial verstreckte Polyamid/Polyolefin-Verbunde mit Wandstärken zwischen 35 und 70 µm durch.

Dem Polyamid fällt bei derartigen Folienstrukturen bereits bei der biaxialen Verstreckung mittels der bekannten "double bubble"-Technik die Aufgabe zu, die Queraufweitung des Schlauchs infolge Molekülorientierung und dehnungsinduzierter Kristallisation bei Querreckgraden zwischen 2,8 und 4 abzuschließen. Bei der zielgerechten Anwendung der Schlauchfolie z.B. als Wursthülle dominieren die Festigkeitseigenschaften des verstreckten Polyamides gegenüber denen der nicht vollständig ausgerekten Polyolefine.

Der Modifizierung derartiger PA/PE-Folienvverbunde durch Zumischung von organischen oder anorganischen Füllstoffadditiven, insbesondere in die innen- und/oder außenliegende(n) PA-Schicht(en), sind hinsichtlich Mengenanteil und Korngrößen enge Grenzen gesetzt, da bei Überschreiten additivspezifischer Mengenanteile die Polyamid-Polymermatrix derart geschwächt wird, daß Störungen beim produktionsbestimmenden Reckprozeß auftreten.

Andererseits führte diese Mengenbegrenzung bei der Füllstoffzumischung in der Vergangenheit häufig zu Hüllen mit unzureichender Wirksamkeit der Mischungskomponenten derart, daß die Optimierung von bestimmten Folieneigenschaften nur unzureichend und unter Inkaufnahme von nachteiligen anderen Eigenschaften und/oder unerwünschten Produktionsschwierigkeiten erreicht werden konnte.

So führt zum Beispiel die Zugabe eines erhöhten Pigmentanteils in eine innen- bzw. außenliegende Polyamidschicht, mit dem Ziel die Farbintensität zu erhöhen, zu einer Vielzahl von produktionstechnischen Schwierigkeiten, die sich für den Anwender in verminderter Produktqualität und für den Hersteller in reduzierten Anlagestandzeiten bemerkbar macht:

Pigmentkörner, die sich während des Reckprozesses an der Oberfläche des Polymerenschlauches befinden, führen zu Mikrorissen an der Oberfläche. Diese Mikrorisse sind häufig Ursache für das Platzen der Reckblase, da sie Ausgangsort für unkontrollierbare Rißfortpflanzung sind.

Insbesondere bei höherem Pigmentkorngehalt in einer der innen- bzw. außenliegenden Polymerschichten kommt es zu Pigmentkornablagerungen an der Düsenlippe des Extrusionswerkzeuges. Diese Ablagerungen wiederum führen zu Dickenungleichmäßigkeiten über dem Umfang des zu verstreckenden Primär-schlauches und damit einerseits zu erhöhter Streifigkeit des Folienendproduktes und andererseits zu produktionstechnischen Schwierigkeiten im Bereich des biaxialen Reckprozesses, derart, daß die dickenreduzierten Bereiche eine veränderte Verformungscharakteristik aufweisen und häufig zum Zerplatzen der Reckblase führen.

Besonders nachteilig wirken sich erhöhte Pigmentkorngehalte in außenliegenden Polymerschichten aus, wenn daraus Additivablagerungen an den Transport- und Abquetschwalzen resultieren, was eine nicht zulässige Verschmutzung der Lebensmittelfolien produzierenden Anlage mit sich bringt.

Befindet sich die hochpigmentierte Schicht auf der Innenseite des Folienschlauches, besteht außerdem die Gefahr, daß beim direkten Kontakt der Folie mit dem Füllgut Pigmente auf die Lebensmittel übergehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die Möglichkeit zu schaffen, eine Hülle mit erhöhtem Anteil an Füllstoffkomponenten in einer Polyamid(PA)-Schicht zur Verfügung zu stellen, ohne Nachteile hinsichtlich des Produktionsprozesses, insbesondere der biaxialen Verstreckung, und der resultierenden qualitativen Folienmerkmale hinnehmen zu müssen.

Die japanische Patentanmeldung J 1 014 032 beschreibt eine biaxial verstreckte coextrudierte Schlauchfolie für die Anwendung als Brüh- und Kochwursthülle. Während die äußere, dem Füllgut angewandte Polymerschicht aus aliphatischem Polyamid besteht, wird die innenliegende, dem Füllgut zugewandte Schicht, aus einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren gebildet. Die zwischen der inneren und äußeren Lage angeordnete mittlere Schicht aus PE- bzw. PP-Copolymerem dient der Haftvermittlung der umgebenden Schichten. Dieses Folienkonzept bewährt sich in der praktischen Anwendung mit zufriedenstellenden Barrierefestigkeitseigenschaften.

Bei diesem Folientyp hat es sich durchgesetzt, daß nur die Polyolefinschicht als Farbpigmentträger fungiert, da eine Schwächung der PA-Schicht durch Zugabe einer ausreichenden Menge an Farbpigmenten den Reckprozeß schwer kontrollierbar machen würde.

Aufgrund der geringen Polyolefinschichtstärke von ca. 15 bis 20 µm, die zur Verfügung steht, mit Farbpigmenten angereichert zu werden, gelingt es nicht, eine eingefärbte Hülle mit zufriedenstellender Farbdeckkraft und Farbwirkung zu erzeugen.

Teilweise versucht man die unzureichende Farbdeckkraft und Farbwirkung der eingefärbten Hüllen durch vollflächigen Farbdruck zu kaschieren. Dieser zusätzliche Konfektionierungsschritt ist jedoch sehr aufwendig und steigert in unannehmbarem Maß die Herstellungskosten.

Die deutsche Patentanmeldung DE 40 17 046 beschreibt eine coextrudierte biaxial verstreckte

- 5 Schlauchfolie mit einer innenliegenden, dem Füllgut zugewandten Schicht aus aliphatischem und/oder teilaromatischem (Co-)Polyamid, einer Kernschicht aus aliphatischem Copolyamid und einer Kernschicht aus Polyolefin und haftvermittelnder Komponente.

Auch dieses Folienkonzept erlaubt es nicht, der bzw. den Polyamidschicht(en) organische oder anorganische Mischungszusätze in gewünschtem Maß zuzusetzen, ohne die Polyamidträgerschichten derart 10 zu schwächen, daß der produktionsrelevante Reckprozeß gestört wird.

Eine weitere Aufgabe der nachfolgend beschriebenen Erfindung war es demzufolge, eine Folienstruktur mit hohem Anteil an Folieneigenschaften-modifizierenden Mischungszusätzen in einer der Polyamidschichten zu finden, ohne Nachteile hinsichtlich des Produktionsprozesses, insbesondere der biaxialen Verstrekung, und der resultierenden qualitativen Folienmerkmale hinnehmen zu müssen.

- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine mindestens 4-schichtig coextrudierte, biaxial verstreckte, nahtlose Wursthülle mit einer innenliegenden und einer außenliegenden Polyamidschicht, einer durch die Polyamidrandschichten eingeschlossenen Schicht mit wasserdampfsperrender Funktion, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine weitere Schicht aus überwiegend aliphatischem Polyamid vorliegt, das durch Zugabe von organischem und/oder anorganischem Mischungszusatz modifiziert ist, und diese mit mindestens einer der innen- bzw außenliegenden Polyamidschichten direkt verbunden ist.

Durch Anbindungen einer Schicht aus aliphatischem, mit anorganischen und/oder organischen Mischungszusätzen modifiziertem Polyamid an mindestens eine der innen- bzw. außenliegenden Polyamidrandschichten kann eine Vielzahl an durch den Mischungszusatz bedingten, produktionstechnischen Schwierigkeiten und qualitativen Nachteilen vermieden werden.

- 25 Überraschenderweise kann unter Beibehaltung der angestrebten Gesamtfolienstärke der Polyamid-modifizierende Mischungszusatz deutlich erhöht werden, ohne auf der anderen Seite produktionstechnische bzw. qualitätsrelevante Nachteile hinnehmen zu müssen. Damit wird der Folienproduzent in die Lage versetzt, dem Anwender maßgeschneiderte Folienqualitäten durch höhere Zugaben an modifizierten Mischungskomponenten zur Verfügung zu stellen. Folientechnisch besonders bedeutsam sind die daraus 30 resultierenden Möglichkeiten, die Farbpigmentkonzentration zu erhöhen und dem Polyamid höhere Anteile an weichmachenden und Barriereeigenschaften verbessern organischen Polymermodifikatoren einzumischen.

So besteht bei der erfindungsgemäßen Folienstruktur die Möglichkeit, sowohl die Wasserdampfbarriere-eigenschaften als auch die Folienelastizität durch Zumischung von hohen Gewichtsanteilen an teilverträglichen Ethylen- oder Propylen- basierenden Copolymeren in die eingekapselte Polyamidschicht deutlich zu verbessern. Die Zumischung von Ethylen-Vinylalkoholcopolymeren in die betreffende Polyamid-Schicht führt zu einer deutlichen Reduzierung der Sauerstoffpermeation der erfindungsgemäßen Folie.

- Des Weiteren kann die Opazität von eingefärbten Folien durch Farbpigmente mit größerem Pigmentkorn-durchmessern deutlich erhöht werden. Bisher führten größere Pigmentkorngeometrien in der bzw. den 40 Polyamidschichten mehrschichtiger Schlauchfolien häufig zum Zerplatzen der nach dem "double bubble"-Verfahren hergestellten Folien. Neben der Verbesserung der Opazität wird insbesondere bei Einfärbungen, die Metallfarben betreffen, der metallische Effekt verstärkt.

Insbesondere die Zugabe von Pigmentkörnern in das aliphatische Polyamid bewirkt eine Zunahme der Kristallinität des Polyamidgefüges beim zu verstreckenden Primärschlauch. Die erhöhte Kristallinität wiederum kann den Reckprozeß des Schlauches stören. In einer bevorzugten Ausführung besteht aus diesem Grund die pigmentierte Polyamidschicht im wesentlichen aus aliphatischem Copolyamid. Die kristallisations-hemmende Copolymerstruktur reduziert die Kristallinität und erleichtert somit den Reckprozeß.

- Zum Einfärben der Polyamide werden vorzugsweise anorganische Pigmente mit einer Temperaturstabilität größer 280 °C eingesetzt. Während im Normalfall die Partikelgröße der Farbpigmente ca. 1 µm beträgt, 50 können Einfärbungen mit Metalleffekten den Einsatz von Partikelabmessungen bis zu 25 µm erfordern.

Die Einfärbung wird bevorzugt durch Zugabe von Farbmasterbatches in das Polyamid vorgenommen.

Beispiele für geeignete anorganische Pigmente in Masterbatches sind:

Titandioxyd, Ruß, Zinkseengelb, Eisenoxyd u.s.w.

- Die Herstellung der biaxialen verstreckten Schlauchfolien erfolgt vorzugsweise nach dem bekannten 55 "double bubble"- beziehungsweise nach dem "injected bubble"-Verfahren, bei denen zunächst das schlauchförmige Extrudat durch intensive Kühlung in den Festkörperzustand überführt wird.

Im weiteren Verlauf des Herstellungsprozesses wird der so erhaltene relativ dickwandige Primärschlauch (300 bis 500 µm) auf eine zur Festkörperverstreckung geeignete Temperatur wiedererwärmpt. Die

Wiedererwärmung kann in einer oder mehreren Schritten zum Beispiel mittels heißer Luft, Heißdampf, temperiertem Wasserbad oder Infrarot-Strahlern erfolgen.

Die biaxiale Verstreckung wird durch ein gasförmiges oder flüssiges Druckpolster oder durch einen Festkörper erreicht. Zur Steigerung des Längsreckgrades kann die Kraft des abziehenden Walzenpaars gezielt erhöht werden.

Nach der biaxialen Verstreckung wird in einer bevorzugten Herstellungstechnik eine Thermofixierstrecke angeschlossen, um die Dimensionsstabilität der Schlauchfolie in einem oder in mehreren Schritten durch Temperaturbehandlung zu verbessern. Auch hierbei bieten sich als Wärmeträger heiße Luft, Heißdampf, temperierte Fluide und/oder Infrarot-Strahler an. Die Thermofixierung in Gegenwart von Wasser beziehungsweise Wasserdampf bewirkt zudem infolge von temperaturbedingt rascher Wasseraufnahme der Polyamide ein Erweichen der Polyamidschichten und somit eine verbesserte Flexibilität der Folie.

Das Wickeln der biaxial gereckten Schlauchfolie wird bevorzugt mit changierenden Wicklern durchgeführt, um durch das seitliche Verlegen der Folie ein Aufbauen der Liegkanten zu verhindern. In einer besonders bevorzugten Herstellungstechnik wird der Folienschlauch zudem kontinuierlich um seine Längsachse gedreht, damit unvermeidliche Foliendickstellen nicht übereinandergelegt werden und somit sogenannte "Kolbenringe" auf der Rolle vermieden werden.

Der Gegenstand der Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

### Beispiele

Die im nachfolgenden aufgeführten Beispiele wurden an einer 5-Schicht-Schlauchfoliencoextrusionslinie realisiert. Das Plastifizieren und Homogenisieren der thermoplastischen Polymere erfolgte entsprechend der Polymerschichtenanzahl durch 3 bis 5 separate Extruder. Die biaxiale Verstreckung des coextrudierten Primärschlauches wurde nach dem allgemein bekannten "double bubble"-Verfahren vorgenommen.

Die Beurteilung der nachfolgend aufgeführten Versuchsmusterproduktionen erfolgte einerseits nach Kriterien, die den Produktionsablauf beschreiben (Kriterien A), andererseits nach Kriterien, die die Qualität des Endproduktes charakterisieren (Kriterien B).

Als Kriterien (A) sind in die Tabelle 1 aufgenommen worden:

- Häufigkeit des Platzens der Reckblase während einer Versuchsproduktion von 6000 m biaxial gereckten Folienschlauches
- Durchmesserabweichung der Folienreckblase während der Versuchsproduktion

Als Kriterien (B) sind in die Tabelle 2 aufgenommen worden:

- Streifigkeit der Farbpigmente enthaltenden Folienschläuche
- Wasserdampfdurchlässigkeit der Folienmuster
- Sauerstoffdurchlässigkeit der Folienmuster

Bei den anschließenden Beispielen werden für die in den coextrudierten Folienschichten eingesetzten Polymere folgende Abkürzungen verwendet:

- |             |  |
|-------------|--|
| A1. :       | Copolyamid 6.66 (Ultramid C 35 von BASF)   |
| A2. :       | Polyamid 6 (Durethan B 38 F von Bayer)   |
| 40 B1. :    | Propylen-basierendes Copolymer mit aufgepropften Maleinsäureanhydridgruppen (Admer QF 551 E von Mitsui; PO-HV = polyolefinischer Haftvermittler) |
| B2. :       | LLDPolyethylen-basierendes Copolymer mit aufgepropften Maleinsäureanhydridgruppen (Bynel E 409 von PU PONT)                                      |
| XX1. :      | Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (Eval EP-F 101 BZ von Kuraray)  |
| 45 Gold-MB: | Polyamid 6-basierendes Farbmasterbatch (Farbe: gold) enthaltend 20 Gew.-% goldfarbene Pigmente mit einer korngrößenverteilung von 5 - 25 µm.     |

[Die Zahl hinter dem Punkt, z.B. A2.2, betrifft die Nummerierung der Schichten mit gleichem Basispolymer, z.B. 2. Schicht aus Durethan B 38 F, mit der Zählweise von innen nach außen].

### Beispiel 1

[PA6.66/PA6.66 (20 % Gold-MB) : PO-HV:PA6.66]

Aus dem Coextrusionswerkzeug tritt ein 4-schichtig coextrudierter schmelzeflüssiger Primärschlauch mit dem Aufbau (von innen nach außen).

A1.1 / A1.2 + Add. / B1.1 / A1.3 aus und wird sowohl von außen als auch von innen mittels auf 10 °C temperiertem Wasser abgekühlt und in die Festkörperform überführt.

Die Schicht A1.2 erhält neben dem Basispolymer Utramid C 35 zusätzlich 20 Gew.-% Polyamid-basierendes Gold-Masterbatch (MB).

Die Polymerschicht B1.1 übernimmt neben den haftvermittelnden Funktion auch Aufgabe der Wasserdampfbarriere.

- 5 Nach der Abkühlung weist der Primärschlauch einen Durchmesser von 16 mm und folgende Schichtdickenverteilung (von innen nach außen) auf:

$$A1.1 = 100 \mu\text{m} / A1.2 = 160 \mu\text{m} / B1.1 = 80 \mu\text{m} / A1.3 = 100 \mu\text{m}$$

Anschließend wird der Primärschlauch in einem auf 125 °C temperten Luftstrom wiedererwärm und durch Einschluß einer Druckluftbase zwischen zwei luftdicht abschließenden Walzenpaaren um das 3,2-fache sowohl in Quer- als auch Längsrichtung biaxial verstreckt.

Wiederum zwischen zwei dicht abschließenden Walzenpaaren durchläuft der biaxial verstreckte Schlauch eine auf 165 °C temperierte Wärmebehandlungszone, wobei ein innen eingebrachtes Druckvolumenpolster weitgehend eine thermisch initiierte Durchmesserreduzierung verhindert.

- 10 Die so erhaltene Folie weist einen Durchmesser von 50 mm und eine Gesamtfolienstärke von 42  $\mu\text{m}$  auf.

15 In den Tabellen 1 und 2 sind gemäß oben definierter Vorgehensweise vergleichende Beurteilungen hinsichtlich des Verarbeitungsverhaltens des Folienschlauches bei der Produktion und charakterisierender Qualitätseigenschaften aufgeführt.

20 Vergleichsbeispiel 1

[PA6.66 (12 % Gold-MB):PO-HV:PA6.66]

Nach gleichem Procedere, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird ein 3-schichtig coextrudierter Primärschlauch mit dem Aufbau (von innen nach außen)

- 25 A1.1 + Add. / B1.1 / A1.2

und der Schichtdickenverteilung

$$A1.1 = 260 \mu\text{m} / B1.1 = 80 \mu\text{m} / A1.2 = 100 \mu\text{m}$$

hergestellt.

Die Schicht A1.1 enthält neben dem Basispolymer PA6.66 zusätzlich 12 % Gold-Masterbatch.

- 30 Im Gegensatz zu Beispiel 1 liegt die Farbpigment tragende Schicht nun auf der Innenseite des Schlauches und die Pigmentkonzentration in der Farbschicht ist von 20 Gew.-% auf 12 Gew.-% reduziert worden.

Der Primärschlauch wird bei gleichen Verstreck- und Thermofixierbedingungen, wie in Beispiel 1, weiterverarbeitet.

- 35 Die Zusammenfassung der vergleichbaren Beurteilung ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Beispiel 2

[PA6.66/PA6.66 (20 % Gold-MB):PO-HV:PA6.66 (20 % Gold-MB):PA6.66]

- 40 Nach gleichem Verfahren wie in Beispiel 1 wird ein 5-schichtig coextrudierter Primärschlauch mit nachfolgend beschriebenem Aufbau (von innen nach außen) hergestellt:

$$A1.1/A1.2 + Add. / B1.1 / A1.3 + Add. / A1.4$$

Die Schichten A1.2 und A1.3 bestehen in Anlehnung an Beispiel 1 wiederum aus einem Copolyamid 6.66 und enthalten 20 Gew.-% Polyamid basierendes Gold-Masterbatch.

- 45 Nach der Abkühlung weist der Primärschlauch einen Durchmesser von 16 mm und folgende Schichtdickenverteilung auf:

$$A1.1 = 60 \mu\text{m} / A1.2 = 120 \mu\text{m} / B1.1 = 80 \mu\text{m} / A1.3 = 120 \mu\text{m} / A1.4 = 60 \mu\text{m}$$

Nach seiner Wiedererwärmung wird der Primärschlauch um das 3,2-fache sowohl in Quer- als auch in Längsrichtung verstreckt und anschließend thermofixiert.

- 50 Das Fertigprodukt weist einen Durchmesser von 50 mm und eine Gesamtstärke von 43  $\mu\text{m}$  auf.

Die Zusammenfassung der vergleichenden Beurteilung ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 2

[Pa6.66 (13 Gew.-% Gold-MB):PO-HV:PA6.66 (13 Gew.-% Gold-MB)]

- 55

Es wird ein Primärschlauch mit dem Aufbau:

$$A1.1 + Add. / B1.1 / A1.2 + Add.$$

und der Schichtdickenverteilung

A1.1 = 180  $\mu\text{m}$  : B1.1 = 80  $\mu\text{m}$  : A2.2 = 180  $\mu\text{m}$   
hergestellt.

Im Gegensatz zu Beispiel 2 liegen die Farbpigment tragenden Schichten nun auf der Innen- und Außenseite des Schlauches und die Pigmentkonzentration in den Farcträgerschichten ist von 20 Gew.-% auf 13 Gew.-% reduziert worden.

Der Primärschlauch wird bei gleichen Verstreck- und Thermo fixierbedingungen, wie in den Beispielen 1 und 2, weiterverarbeitet.

Die Zusammenfassung der vergleichenden Beurteilung ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

10 Beispiel 3

[PA6 / PA6 (50 % COPO) / PO-HV / EVOH / PA6]

Es wird ein 5-schichtig coextrudierter Primärschlauch mit Aufbau

A2.1 / A2.2 + Add. / B2.1 / XX1.1 / A2.3

15 hergestellt.

Die Schicht A2.2 enthält neben Durethan B 38 F zusätzlich 50 Gew.-% eines mit dem Polyamid teilverträglichen Polyethylen-Copolymerisates (Surlyn 1650 von DU PONT).

Nach der Abkühlung weist der Primärschlauch einen Durchmesser von 14 mm und folgende Schichtdickenverteilung auf:

20 A2.1 = 110  $\mu\text{m}$  : A2.2 = 150  $\mu\text{m}$  : B2.1 = 40  $\mu\text{m}$  : XX1.1 = 40  $\mu\text{m}$  : A2.3 = 80  $\mu\text{m}$

Nach seiner Wiedererwärmung wird der Primärschlauch um das 3-fache sowohl in Quer- als auch in Längsrichtung verstreckt und anschließend thermofixiert.

Das Fertigprodukt weist einen Durchmesser von 42 mm und eine Gesamtstärke von 47  $\mu\text{m}$  auf.

Die Zusammenfassung der vergleichenden Beurteilung ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

25

Vergleichsbeispiel 3

[PA6 (25 % COPO) / PO-HV / EVOH / PA6]

Es wird ein Primärschlauch mit dem Aufbau:

30 A2.1 + Add. / B2.1 / XX1.1 / A2.2

und der Schichtdickenverteilung

A2.1 = 300  $\mu\text{m}$  : B2.1 = 40  $\mu\text{m}$  : XX1.1 = 40  $\mu\text{m}$  : A2.2 = 80  $\mu\text{m}$

hergestellt.

35 Im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Beispiel 3 liegt die Ethylen-Copolymerisat tragende Schicht nun auf der Innenseite des Schlauches und die Konzentration in der Trägerschicht A2.1 ist auf 25 Gew.-% reduziert worden.

Der Primärschlauch wird bei gleichen Verstreck- und Thermo fixierbedingungen, wie in Beispiel 3 weiterverarbeitet.

Die Zusammenfassung der vergleichenden Beurteilung ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

40

Beispiel 4

[PA6 / PA6.66 (30 % COPO + 20 % Gold-MB) / PO-HV / EVOH / PA6]

Wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben wird ein 5-schichtig coextrudierter Primärschlauch mit 45 nachfolgend genannten Aufbau (von innen nach außen) hergestellt:

A2.1 : A1.1 + Add. / B2.1 / XX1.1 / A2.2

Neben den Basispolymeren für die 4-Schichten wurden der Schicht A1.1 30 Gew.-% Surlyn 1650 und 20 Gew.-% Gold-Masterbatch zugemischt.

50 Nach der Abkühlung weist der Primärschlauch einen Durchmesser von 15 mm und folgende Schichtdickenverteilung auf:

A2.1 = 60  $\mu\text{m}$  : A1.1 = 200  $\mu\text{m}$  : B2.1 = 40  $\mu\text{m}$  : XX1.1 = 30  $\mu\text{m}$  : A2.2 = 100  $\mu\text{m}$

Nach seiner Wiedererwärmung wird der Primärschlauch um das 3,2-fache sowohl in Quer- als auch in Längsrichtung verstreckt und anschließend thermofixiert.

Das Fertigprodukt weist einen Durchmesser von 47 mm und eine Gesamtstärke von 42  $\mu\text{m}$  auf.

55 Die Zusammenfassung der vergleichenden Beurteilung ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

**Beispiel 5**

[PA6 / PA6.66 (30 % COPO + 20 % Gold-MB) / PO-HV / PA6.66 (30 % COPO + 20 % Gold-MB) / PA6]

Es wird ein 5-schichtig coextrudierter Primärschlauch mit dem Aufbau

5 A2.1 / A1.1 + Add. / B1.1 / A1.2 + Add. / A2.1

und der Schichtdickenverteilung

A2.1 = 60  $\mu\text{m}$  / A1.1 = 140  $\mu\text{m}$  / B1.1 = 40  $\mu\text{m}$  / A1.2 = 140  $\mu\text{m}$  / A2.1 = 60  $\mu\text{m}$

hergestellt, biaxial verstreckt und thermofixiert.

Die Schichten A1.1 und A1.2 enthalten neben dem Basispolymer PA6.66 zusätzlich 30 Gew.-% Surlyn

10 1650 und 20 Gew.-% Gold-Masterbatch.

Die Zusammenfassung der vergleichenden Beurteilung ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

**Vergleichsbeispiel 5**

[PA6.66 (20 % COPO + 10 % Gold-MB) / B1.1 / PA6.66 (20 COP + 10 % Gold-MB)]

15 Es wird ein 3-schichtig coextrudierter Primärschlauch mit dem Aufbau

A1.1 + Add. / B1.1 / A1.2 + Add.

und der Schichtdickenverteilung

A1.1 = 200  $\mu\text{m}$  / B1.1 = 40  $\mu\text{m}$  / A1.2 = 200  $\mu\text{m}$

20 hergestellt, biaxial verstreckt und thermofixiert.

Die Schichten A1.1 und A1.2 enthalten neben dem Basis-polymer PA6.66 zusätzlich 20 Gew.-% Surlyn  
1650 und 10 Gew.-% Gold-Masterbatch.

Im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Beispiel 5 liegen die Polyamidschichten, die durch Farbpigment  
und Ethylen-Copolymerisat modifiziert worden sind, auf der Innenseite des Schlauches.

25 Die Zusammenfassung der vergleichenden Beurteilung ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1 beinhaltet die Darstellung produktionsrelevanter Beurteilungskriterien während der Versuchsproduktion:

5

- I. Häufigkeit des Platzens der Reckblase während einer Versuchsproduktion von 6000 m biaxial gerekneten Kunststoffschlauches
- II. Durchmesserabweichung der Folienreckblase während der Versuchsproduktion

15

Beispiele (B) / Vergleich (V) Nummerierung	Anzahl der Platzer (I.)	Durchmesserabweichung (II.) (mm)
B 1	0	+/- 0,4
V 1	3	+/- 0,7
B 2	1	+/- 0,5
V 2	3	+/- 0,7
B 3	0	+/- 0,6
V 3	2	+/- 0,9
B 4	1	+/- 0,6
B 5	1	+/- 0,6
V 5	5	+/- 1,0

40

45

50

55

T a b e l l e 2 beinhaltet die Darstellung  
 qualitätsrelevanter Beurteilungskriterien für die  
 Folienmuster:

I. Streifigkeit der Farbpigment enthaltenden Folien-  
 schläuche - visuelle Beurteilung nach folgendem Be-  
 wertungsschema:

- 1 = Streifigkeit nicht erkennbar  
 2 = Streifigkeit kaum erkennbar  
 3 = Streifigkeit mittelmäßig erkennbar  
 4 = Streifigkeit deutlich erkennbar

II. Wasserdampfdurchlässigkeit der Folienmuster  
 [g/m<sup>2</sup> d] (bei 23°C; 85 % r.F.)

III. Sauerstoffdurchlässigkeit der Folienmuster  
 [ml/m<sup>2</sup> bar d] (bei 23°C; 75 % r.F.)

Beispiele (B) / Vergleich (V) Nummerierung	Streifigkeit (I.)	Wasserdampf- durchlässigkeit (II.)	Sauerstoff- durchlässigkeit (III.)
B 1	1	5	30
V 1	4	5	36
B 2	0	0	34
V 2	3	0	40
B 3	-	3	4
V 3	-	5	4
B 4	1	8	3
B 5	0	3	35
V 5	2	4	40

50 Patentansprüche

1. Mindestens 4-schichtig coextrudierte, biaxial verstreckte nahtlose Wursthülle mit einer innenliegenden und einer außenliegenden Schicht, die im wesentlichen aus aliphatischem Polyamid bestehen, und mindestens einer durch die innen- und außenliegenden Polyamidschichten eingeschlossenen Schicht mit wasserdampfsperrender Funktion, die aus Polyethylen oder Polypropylen und/oder Ethylen- und/oder Propylen-basierenden Copolymeren aufgebaut ist, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine weitere Schicht aus überwiegend aliphatischem Polyamid vorliegt, das durch Zugabe von organi-

schem und/oder anorganischem Mischungszusatz modifiziert ist, und diese mit mindestens einer der innen- bzw. außenliegenden Polyamidschichten direkt verbunden ist.

2. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kennzeichnende, mit organischem und/oder anorganischem Mischungszusatz modifizierte Polyamidschicht im wesentlichen aus aliphatischem Polyamid, PA6, PA11, PA12, PA66, PA6.66, PA6.8, PA6.9, PA6.10, PA6.11, PA6.12 oder einer Mischung der genannten Polyamide besteht.
3. Schlauchfolie nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Mischungszusatz in der kennzeichnenden Polyamidschicht aus thermoplastisch verarbeitbarem Polymer besteht.
4. Schlauchfolie nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Mischungszusatz teilverträglich mit dem aliphatischen Polyamid ist und aus
  - (teil-)aromatischem Polyamidund/oder
  - Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Vinylalkohol, Ionomerpolymer und/oder säuremodifiziertem Ethylen und/oder Propylen-Copolymerisatund/oder
  - Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, einem Copolymer mit den darin enthaltenen Monomerheiten, oder einer Mischung der genannten (Co-)Polyester besteht.
5. Schlauchfolie nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierte Polyamidschicht organischen Mischungszusatz in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymergemisches, enthält.
6. Schlauchfolie nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Mischungszusatz in der kennzeichnenden Polyamidschicht im wesentlichen aus Farbpigmenten besteht.
7. Schlauchfolie nach wenigstens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Mischungszusatz modifizierte Polyamidschicht organische und anorganische Mischungszusätze enthält.
8. Schlauchfolie nach wenigstens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl direkt an der innenliegenden als auch an der außenliegenden Polyamidschicht der Schlauchfolie durch organischen und/oder anorganischen Mischungszusatz modifizierte Polyamidschichten angebunden sind.
9. Schlauchfolie nach wenigstens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die durch organischen und/oder anorganischen Mischungszusatz modifizierten Polyamidschichten, die an den innen- und außenliegenden Polyamidschichten angebunden sind, Mischungszusätze unterschiedlicher Konsistenz und in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten.
10. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch die innen- und außenliegenden Polyamidschichten eingeschlossene, Wasserdampfpermeation behindernde Schicht aus säurehaltigem, Ethylen- oder Propylen-basierendem Copolymer besteht.
11. Schlauchfolie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das säurehaltige Ethylen- oder Propylen-basierende Copolymer mit Polyethylen oder Polypropylen und/oder Ethylen- oder Propylen-basierenden Copolymeren abgemischt ist.
12. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die innen- und außenliegenden Polymer-schicht im wesentlichen aus ~~aliphatischen~~ Polyamiden PA6, PA11, PA12, PA66, PA6.66, PA6.8, PA6.9, PA6.10, PA6.11, PA6.12 oder einer Mischung der genannten Polyamide bestehen.
13. Schlauchfolie nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der innen- bzw. außenliegenden Polyamidschichten

- (teil-)aromatisches Polyärid  
und/oder
- Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Vinylalkohol, Ionomerpolymer und/oder säuremodifiziertes Ethylen-  
und/oder Propylen-Copolymerisat
- 5 und/oder
- Polybutylenterephthalat, ein Copolymer mit den darin enthaltenen Monomereinheiten, oder eine  
Mischung der genannten (Co-)Polyester
- in Anteilen zwischen 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymergemisches,  
enthält.

10 14. Schlauchfolie nach wenigstens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Summe aller Schichtdicken dieser Schlauchfolie zwischen 35 µm und 75 µm, insbesondere zwischen  
45 µm und 65 µm, beträgt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 9955

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
P,X	EP-A-0 530 538 (WOLFF WALSRODE AG)  * Seite 4, Zeile 55; Ansprüche 1-3,6-8; Beispiele 1-4 *	1-5, 12-14	A22C13/00 B32B27/34 B65D65/40 B32B27/08
X	EP-A-0 132 565 (ALLIED CORPORATION)	1-4,6,7, 12-14	
Y	* Seite 2, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 31; Ansprüche 1,2,4,6,7 *	1-5, 10-14	
A	* Seite 5, Zeile 33 - Seite 6, Zeile 8 *	8	
Y	EP-A-0 467 039 (HOECHST AG)  * Seite 2, Zeile 21 - Zeile 51; Ansprüche 1-4,13; Beispiel 1 * * Seite 3, Zeile 19 - Zeile 48 * * Seite 4, Zeile 38 - Zeile 53 *	1-5, 10-14	
D,Y	& DE-A-4017046  ---	1-5, 10-14	
P,Y	EP-A-0 530 539 (WOLFF WALSRODE AG)  * Spalte 3, Zeile 57 - Spalte 4, Zeile 22; Ansprüche 1,2,4; Beispiele 2,4 * * Spalte 6, Zeile 8 - Spalte 7, Zeile 27 *	1-5, 10-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)
A	EP-A-0 277 839 (KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.) * Ansprüche 1-3; Beispiel compar.ex.1 *	1-4	B32B B65D A22C
A	EP-A-0 225 164 (WIHURI OY) * Seite 2, Zeile 51 - Seite 3, Zeile 39; Ansprüche 1-3,6-8; Beispiel *	1,2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	18. März 1994		Derz, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : handschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		